

1/1 WPIL - (C) Derwent
AN - 1994-027478 [04]
TI - Increasing adhesion between metal coatings and polymer substrates - by depositing a first metal layer, followed by an interlayer contg. the first metal and a second metal, and then the second metal alone
PA - (SYLV) GTE PROD CORP
PN - DE4322512 A1 19940120 DW1994-04 B05D-007/02 8p *
AP: 1993DE-4322512 19930706
- CA2099852 A 19940108 DW1994-12 B32B-015/08
AP: 1993CA-2099852 19930705
AB - DE4322512 A
A process for coating polymeric substrates (I) with metal comprises:
(a) depositing a first layer of metal (II) on the substrate; (b)
depositing a layer of a second metal (III) together with metal (II) on
the first layer; and (c) depositing a layer of metal (III) on the
intermediate layer.
- Also claimed are silver-coated polycarbonate and nylon substrates,
with a first layer of chromium on the polymer, a metallic interlayer
consisting of Cr and Ag deposited together (pref. contg. 2-33% Cr),
and an outer layer of Ag.
- USE/ADVANTAGE - Metal- (esp. Ag)-coated plastics as above are useful
esp. for the prodn. of car headlamp reflectors; silver is more
reflective to visible light than Al and less reflective to UV. The
invention provides a process for increasing the adhesion between
silver and polymeric substrates; the process can be carried out at
relatively high pressure, e.g. 10-4 mbar, suitable for vapour
deposition on the industrial scale. (Dwg.0/0)



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 43 22 512 A 1

(51) Int. Cl. 5:
B 05 D 7/02
C 23 C 14/20
C 23 C 14/02
C 08 J 7/06
C 08 L 77/00
C 08 L 69/00

(21) Aktenzeichen: P 43 22 512.8
(22) Anmeldetag: 6. 7. 93
(23) Offenlegungstag: 20. 1. 94

DE 43 22 512 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
07.07.92 US 909909

(71) Anmelder:
GTE Products Corp., Wilmington, Del., US
(74) Vertreter:
Lemke, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 86447 Aindling

(72) Erfinder:
Holmes-Farley, Stephen R., Arlington, Mass., US

(54) Verfahren zur Verwendung einer metallischen Zwischenschicht zur Verstärkung der Adhäsion zwischen einem Metall und einem polymeren Substrat

(57) Verfahren zur Verstärkung der Adhäsion zwischen einem Metall und einem polymeren Substrat unter Verwendung einer metallischen Zwischenschicht. Bei diesem Verfahren wird ein polymeres Substrat einem Plasma an der Substratoberfläche ausgesetzt. Der Druck wird sodann abgesenkt und ein erstes Metall wird verdampft und beschichtet dabei das Substrat. Während das erste Metall noch verdampft, wird ein zweites Metall verdampft und lagert sich ebenfalls auf dem mit dem ersten Metall beschichteten Substrat ab. Nach einer vorbestimmten Zeitspanne wird die Verdampfung des ersten Metalls gestoppt, während das zweite Metall fortfährt, verdampft zu werden und sich auf dem Substrat abzulagern.

DE 43 22 512 A 1

DE 43 22 512 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Verstärkung der Adhäsion zwischen einem Metall und einem polymeren Substrat.

Beschreibung des Standes der Technik

10 Kunststoffe haben traditionellere Materialien, wie Glas, bei manchen Anwendungen ersetzt, und zwar aus verschiedenen Gründen, einschließlich größerer Festigkeit, geringeren Gewichts und niedrigerer Kosten. Eine solche Anwendung besteht in Metallisierungsverfahren, wobei Kunststoff gegenüber Glas als ein Substratmaterial bevorzugt wird. Metallisierte Kunststoffe werden allgemein als Reflektoren verwendet, in erster Linie 15 in Scheinwerfern von Kraftfahrzeugen. Bei der Herstellung von Beleuchtungsreflektoren werden gewöhnlich verschiedene polymere Substrate verwendet, einschließlich Polykarbonat und Nylon. Obwohl verschiedene Metalle auf diese Kunststoffe aufgebracht wurden, wird derzeit bei sämtlichen Scheinwerferreflektoren für Kraftfahrzeuge Aluminium verwendet.

Aluminium wird gewöhnlich in einem Vakuum-Verdampfungsprozeß auf ein plasmabehandeltes polymeres 20 Substrat aufgebracht. Beim ersten Schritt eines solchen Verfahrens werden die Kunststoffsubstrate in eine Vakuumkammer gebracht und einer Glühentladung ausgesetzt. Diese Entladung oxidiert Material an der Substratoberfläche und fördert Adhäsion durch eine Kombination aus Eliminierung von Schmutz und anderen kleinen Molekülen von der Oberfläche, Vernetzung der Oberfläche und Zurverfügungstellung von sauerstoffhaltigen Funktionsgruppen, mit denen das anschließend aufgebrachte Aluminium reagiert. Typischerweise wird 25 anschließend der Druck verringert und von aufgeheizten Wolfram-Glühfäden auf die Oberfläche des Substrats Aluminium in einer Dicke von annähernd 500–1000 Angström aufgedampft.

Frisch präparierte Aluminiumoberflächen besitzen ein Reflexionsvermögen von etwa 92% über den sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Verwendung eines Metalls mit größerem Reflexionsvermögen würde die Effizienz eines Beleuchtungssystems vergrößern. Beispielsweise könnte Silber, einer der bestbekannten Reflektoren 30 von sichtbarem Licht, das ein Reflexionsvermögen von näherungsweise 98% besitzt, theoretisch die Effizienz eines Beleuchtungssystems um etwa 6% vergrößern, ohne irgendwelche Änderungen an der Lampe selber.

Außerdem ist Silber im ultravioletten Bereich weniger reflektierend als Aluminium. Beispielsweise reflektiert 35 Silber bei 320 nm weniger als 10%, während Aluminium 92% reflektiert. Dieser Mangel an Reflexionsvermögen im ultravioletten Bereich kann bei der Verhinderung des Abbaus polymerer Linsen durch ultraviolette Strahlung potentiell nützlich sein.

Silber hat jedoch bezüglich der Verwendung in Beleuchtungssystemen gegenüber Aluminium einige Nachteile. Unter diesen sind höhere Kosten und ein Mangel an Widerstandsfähigkeit der Silberoberfläche gegenüber 40 Umgebungsbedingungen zu nennen. Außerdem ist, falls in dem vorhandenen Verfahren der Vakuumverdampfung Silber für Aluminium substituiert wird, die Adhäsion des Silbers an der Oberfläche des Substrats nicht adäquat. In manchen Fällen ist die anfängliche Adhäsion unzureichend und nach Bestrahlung verringert sich diese Adhäsion noch, wie verschiedene spezielle Tests unter Umgebungsbedingungen ergeben haben.

Für Verwendungen bei Kraftfahrzeugen gibt es drei Arten von Tests. Der erste Test besteht in einem Versenken in Wasser von erhöhter Temperatur, beispielsweise 96 Stunden in entionisiertem Wasser bei 90° F; der zweite Test besteht darin, das Testobjekt einem Salzspray von erhöhter Temperatur auszusetzen, beispielsweise 48 Stunden in 5% NaCl bei 100° F; der dritte Test besteht darin, feuchte Luft einwirken zu lassen, beispielsweise 120 Stunden bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit bei 100° F.

Ein mögliches Verfahren zur Verstärkung der Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat verwendet metallische Zwischenschichten, die sowohl am Silber als auch am Substrat gut haften. Ein Metall, das dafür bekannt ist, sich sowohl mit Silber als auch mit Kunststoff zu verbinden, ist Chrom. Soll Chrom jedoch als 50 eine Zwischenschicht wirksam sein, sind so niedrige Drücke wie 1×10^{-7} bis 1×10^{-6} während des Dampfablagerungsverfahrens erforderlich, um die Chromoberfläche daran zu hindern, zu oxidieren, bevor das Silber abgelagert werden kann. Großtechnische Anlagen zur Metallablagerung, wie sie bei der Herstellung von Scheinwerfern für Kraftfahrzeuge verwendet werden, benutzen typischerweise signifikant höhere Drücke von bis zu 1×10^{-4} mbar. Somit würden sich die Betriebskosten signifikant erhöhen, sobald die bei einem Verfahren 55 zur Ablagerung von Chromdampf nötigen, geringeren Drücke verwendet werden.

Es ist somit eine Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Verwendung einer metallischen Zwischenschicht zur Verstärkung der Adhäsion zwischen Metallen und einem polymeren Substrat zu schaffen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung eines Verfahrens zur Verwendung einer metallischen Zwischenschicht zur Verstärkung der Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat bei verhältnismäßig hohen Drücken.

Zusammenfassung der Erfindung

60 Gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet ein Verfahren zur Verstärkung der Adhäsion zwischen einem Metall und einem polymeren Substrat eine metallische Zwischenschicht.

Bei diesem Verfahren wird ein polymeres Substrat in einer Reaktionskammer einem ersten Metalldampf ausgesetzt, der eine erste Metallschicht auf dem Substrat ablängt. Sodann wird ein zweites Metall verdampft, während das erste Metall weiterhin in der Kammer verdampft. Das mit dem ersten Metall überzogene Substrat

wird somit beiden Metalldämpfen ausgesetzt, die sich gemeinsam auf dem mit dem ersten Metall überzogenen Substrat ablagern. Sodann wird die Verdampfung der ersten Metalle gestoppt, während das zweite Metall weiterhin verdampft wird. Somit wird das mit dem ersten und dem zweiten Metall gemeinsam überzogene Substrat anschließend den Dämpfen des zweiten Metalls ausgesetzt, die sich auf dem Substrat niederschlagen.

Beispielsweise wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein Polykarbonatsubstrat in eine Reaktionskammer plaziert und einem Luftplasma ausgesetzt. Der Kammerdruck wird sodann auf etwa 1×10^{-4} mbar heruntergepumpt. Durch Vakuumverdampfung wird sodann Chrom von einem mit Chrom überzogenen Wolframstab niedergeschlagen. Nach einer vorbestimmten Zeitspanne wird sodann mit der Ablagerung von Silber aus einem mit Silber gefüllten Molybdänäpfchen begonnen. Nach einem vorbestimmten Zeitraum gemeinsamer Ablagerung wird die Chromverdampfung gestoppt, während die Silerverdampfung für einen vorbestimmten Zeitraum fortgesetzt wird. Nach der Beendigung des Ablagerungs- bzw. Niederschlagungsverfahrens haften mehr als 99% des Silbers an dem Polykarbonatsubstrat während eines Klebeband-Abzieh-Tests, der nach der Einwirkung der Umgebung durchgeführt wird. Weitere Aufgaben und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden Einzelbeschreibung.

Einzelbeschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zur Verstärkung der Adhäsion zwischen einem Metall und einem polymeren Substrat und verwendet eine metallische Zwischenschicht bei verhältnismäßig hohen Drücken.

Ein polymeres Substrat wird in eine Reaktionskammer verbracht und einer Glühentladung ausgesetzt, die eine Energie besitzt, die zur Erzeugung eines Plasmas an der Substratoberfläche ausreicht. Der Druck in der Kammer wird herabgesetzt und ein erstes Metall verdampft. Das plasmabehandelte polymere Substrat wird sodann dem ersten Metalldampf ausgesetzt, der eine Metallschicht auf dem Substrat ablagert. Sodann wird ein zweites Metall mit dem ersten Metall verdampft und es werden beide Metalle zusammen bzw. gemeinsam auf dem mit dem ersten Metall beschichteten Substrat abgelagert. Die erste Metallverdampfung wird sodann gestoppt, während die Verdampfung des zweiten Metalls fortgesetzt und dasselbe auf dem mit dem ersten und dem zweiten Metall beschichteten Substrat abgelagert wird, bis die gewünschte Dicke erreicht ist.

Während sich mit dem Verfahren nach der Erfindung eine Vielzahl von Erzeugnissen herstellen lassen, ist die Herstellung von Reflektoren für Autoscheinwerfer von besonderem Interesse. Typischerweise werden verschiedene Polymere hierfür verwendet, einschließlich Polykarbonat und Nylon. Besonders bevorzugt wird Polykarbonat als polymeres Substrat verwendet, und zwar wegen seines geringen Gewichts, seiner großen Stoßfestigkeit, seiner Formbarkeit und seiner Stabilität. Es ist zu beachten, daß fast sämtliche Kunststoffe, Thermoplaste und Duroplaste nach dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung verwendbar sind, um eine Vielzahl von metallisierten Produkten zu erzeugen.

Sobald es in die gewünschte Form gebracht worden ist, wird das polymere Substrat in eine Reaktionskammer verbracht und einer Glühentladung mit einer Energie ausgesetzt, die ausreicht, um ein Plasma zu erzeugen. Bei reduzierten Drücken läßt sich eine Glühentladung hervorrufen durch die Verwendung von Hochfrequenz, wie Radio- und Mikrowellenfrequenz, und durch Wechselstrom, der durch eine die Kammer umgebende Spule geschickt oder an zwei an der Kammer befestigten, äußeren Elektroden angelegt wird. Diese Entladung erregt innerhalb der Kammer Moleküle, die die Substratoberfläche oxidieren. Typischerweise läßt sich irgendein Gas, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Luft, innerhalb der Kammer verwenden; bei der vorliegenden Ausführungsform oxidiert die in der Kammer vorhandene Luft die Substratoberfläche. Die erregten Moleküle an der Substratoberfläche fördern die Adhäsion durch Reinigung der Oberfläche und die Erzeugung von sauerstoffhaltenden Funktionsgruppen.

Alternativ läßt sich das Plasma auch aus einer Korona-Entladung bilden. Eine Korona-Entladung kann bei jedem Druck und in sämtlichen Gasarten vorkommen. Diese Entladung ist einer Glühentladung in einem hochgradig ungleichförmigen elektrischen Feld physikalisch ähnlich. Die elektrische Energie in einer Korona-Entladung wird hauptsächlich in Wärme im Gas innerhalb der Kammer umgewandelt.

Nachdem das polymere Substrat der Plasmabehandlung ausgesetzt wurde, wird der Druck in der Kammer auf etwa 1×10^{-4} mbar abgesenkt. In der Niederdruckatmosphäre wird ein erstes Metall verdampft und anschließend auf der Oberfläche des Substrats abgelagert. Das erste in dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung verwendete Metall wirkt als eine metallische Zwischenschicht zwischen dem polymeren Substrat und einem zweiten Metall. Das erste Metall muß deshalb an beiden gut haften, dem plastischen Substrat und dem zweiten Metall. Bei der Herstellung von Reflektoren für Autoscheinwerfer ist die Reflexionsfähigkeit ein wichtiges Merkmal, das zu beachten ist, wenn das zweite Metall gewählt wird. Mögliche Metalle schließen Kupfer, Aluminium, Gold und Silber ein. Von diesen Metallen ist, sofern frisch aufgebracht, Silber der beste bekannte Reflektor von sichtbarem Licht und ist somit das bevorzugteste zweite Metall. Das erste Metall muß deshalb sowohl an dem polymeren Substrat als auch am Silber gut haften. Verschiedene Metalle, die gut an verschiedenen polymeren Substraten sowie an anderen Metallen haften, schließen Titan, Nickel, Palladium, Aluminium und Chrom ein. Von diesen Metallen ist Chrom dafür bekannt, gut an Kunststoffen zu haften und starke Verbindungen mit Silber zu bilden. Chrom ist deshalb das bevorzugteste erste Metall (metallische Zwischenschicht).

Die Metallschichten werden durch Kondensation von Metalldämpfen gebildet. Typischerweise wird ein fester Metallhalter auf einem Glühfaden positioniert, der mit Elektroden verbunden ist. Ein Strom wird durch den Glühfaden geschickt, um das Metall zu verdampfen, das in dem Metallhalter platziert ist. Typischerweise wird der Metallhalter aus einem Material hergestellt, das einen höheren Schmelzpunkt aufweist als das zu verdampfende Metall und das während des Verfahrens nicht mit dem ausgewählten Metall reagiert. Diese Materialien schließen vorzugsweise Wolfram, Molybdän, Tantal oder ein keramisches Material ein. Innerhalb der Kammer sind die Glühfäden und deshalb die verdampfenden Metalle typischerweise innerhalb drei Fuß von dem polymeren

Substratmaterial angeordnet. Am meisten bevorzugt wird es, daß die verdampfenden Metalle sich innerhalb von zwei Fuß von dem Substrat befinden, und zwar in Abhängigkeit von der Natur der verdampften Metallatome, die sich auf allem und jedem auf ihrem Weg ablagern, während sie von den Glühfäden auf das Substrat übertragen werden.

5 Gemäß dem vorliegenden Verfahren wird eine Spannung an dem Glühfaden angelegt, der das erste Metall hält. Dies bringt das erste Metall dazu, zu verdampfen und sich auf dem polymeren Substrat abzulagern. Nach einer vorbestimmten Zeitspanne wird Spannung an einen zweiten, das zweite Metall haltenden Glühfaden angelegt, so daß das zweite Metall verdampft und gemeinsam mit dem ersten Metall sich auf dem mit dem ersten Metall beschichteten polymeren Substrat gemeinsam ablagert. Nach einer vorbestimmten Zeit der gemeinsamen Ablagerung der beiden Metalle wird die Verdampfung des ersten Metalls gestoppt, während das zweite Metall fortfährt, sich für eine vorbestimmte Zeitspanne weiter auf dem Substrat abzulagern. Es ist festzustellen, daß die zwei Glühfäden in der Kammer durch einen Separator voneinander getrennt sind, um Kontamination zu verhindern, die durch die Übertragung von Partikeln des einen Metalls auf den Glühfaden stattfinden könnte, der das andere Metall hält.

10 Ein im gleichen Abstand wie das Substrat von den verdampfenden Metallen angeordneter Quarzkristallmonitor wird dazu verwendet, die Übertragungsgeschwindigkeit der verdampfenden Metalle zu bestimmen. Durch Einstellung der an die Glühfäden angelegten Spannung kann jedwede gewünschte Beschichtungsgeschwindigkeit erzielt werden. Der Quarzkristallmonitor wird ferner dazu verwendet, um die gesamte Menge oder Dicke der auf dem Substrat abgelagerten Metalle zu bestimmen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Chrom auf dem polymeren Substrat abgelagert mit einer Geschwindigkeit zwischen etwa 1 und etwa 10 Angström pro Sekunde bis zu einer Gesamtdicke von zwischen etwa 100 bis etwa 150 Angström. Besonders bevorzugt wird Chrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis etwa 5 Angström pro Sekunde abgelagert; am bevorzugtesten ist die Ablagerung von 3 Angström pro Sekunde bis zu einer Dicke von etwa 150 Angström. Die Beschichtung des Silbers findet vorzugsweise bei einer Geschwindigkeit von zwischen etwa 20 bis etwa 50 Angström pro Sekunde statt; am bevorzugtesten zwischen etwa 30 bis etwa 40 Angström pro Sekunde. Die kombinierte Dicke der gemeinsam abgelagerten Silber-Chrom-Mischung beträgt zwischen etwa 100 bis etwa 200 Angström. Die Mischung enthält typischerweise zwischen etwa 2% bis etwa 33 % Chrom. Vorzugsweise ist zwischen etwa 2% bis etwa 14% Chrom in der gemeinsam abgelagerten Schicht; am bevorzugtesten weist die Schicht zwischen etwa 7% bis etwa 9% Chrom auf. Die gemeinsame Ablagerung (Kodeposition) von Chrom und Silber ist für die Förderung der Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat von besonderer Bedeutung bei den verhältnismäßig hohen Vakuumverdampfungs-Betriebsdrücken von etwa 1×10^{-4} mbar gemäß vorliegender Erfahrung. Nach einigen Sekunden der Kodeposition wird die Chromverdampfung beendet und das Silber lagert sich weiterhin auf dem Substrat bis zu einer Gesamtdicke von zwischen etwa 500 bis etwa 1000 Angström ab. Im allgemeinen wird eine Dicke von zumindest 500 Angström benötigt, um Transparenz zu vermeiden und Reflexionsfähigkeit zu erzeugen. Wenn auch die Schichtdicken größer sein können als 1000 Angström, so nimmt doch die Oberflächenspannung mit der Schichtdicke zu und es können Risse in der Schichtoberfläche entstehen.

15

20

25

30

35

Die Ablagerungsgeschwindigkeit von Silber ist größer als die Ablagerungsgeschwindigkeit des Chroms, um Oxidation zu reduzieren, bevor das Silber abgelagert werden kann. Silber haftet nicht so gut an oxidiertem Chrom wie an metallischem Chrom. Chrom, ein Sauerstoff-Getter-Metall, wird bei den verhältnismäßig hohen Drücken von etwa 1×10^{-4} mbar, wie in dem vorliegenden Verfahren verwendet, schneller oxidiert.

40 Wenn der Quarzkristallmonitor feststellt, daß die gewünschten Metalldicken erreicht worden sind, wird der Ablagerungsprozeß jeden Metalles gestoppt durch entweder die mechanische Blockierung des Weges des Metalldampfs zum Substrat oder durch Abschalten der an den die Metalle haltenden Glühfäden angelegten Spannung, oder durch Ausbrennen (Verdampfen) sämtlicher vorhandener Metallmengen.

45 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter illustriert, die ihrer Natur nach verdeutlichend sein sollen und nicht als den Schutzbereich der Erfindung einschränkend zu verstehen sind.

Beispiel I

50 Die Adhäsion von Silber an einem Polykarbonatsubstrat wurde mit der Adhäsion von Aluminium an einem Polykarbonatsubstrat verglichen, und zwar unter der Verwendung des bekannten Vakuumverdampfungsprozesses. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I dargestellt.

55 Die ersten Proben wurden vor der Prüfung nicht gereinigt; die zweiten Proben wurden durch Schrubben mit Wasser und Seife gereinigt und dann vor dem Testen getrocknet; die dritten Proben wurden entsprechend gereinigt und einem Luftplasma unterworfen (um die im kommerziellen Verfahren verwendete Glühentladung zu simulieren). Die Adhäsion wurde erstens gleich nach dem Vakuumverdampfungsprozeß getestet und zweitens nach dem Versenken in Wasser für 18 Stunden bei 25°C. Ein "Erfolg" bedeutet, daß dann, wenn ein Klebeband (Permanent Mending Tape, 3M Corporation, St. Paul, MN) auf das metallisierte Substrat aufgebracht wird, das dann mittels einer Rasierklinge zu einem Quadratgitter mit 1 cm Maschenweite geritzt und dann abgeschält wird, weniger als 1% des Silbers sich mit dem Klebeband von der Oberfläche abziehen läßt. Der bei Fehlschlag-Proben angegebene Prozentsatz bedeutet denjenigen Teil des Silbers, der sich abziehen läßt.

Tabelle I

A. Silberadhäsion

<u>Probe</u>	<u>Substrat</u>	<u>Anfängliche</u>	<u>Nach dem Versenken</u>	5 10 15 20 25 30
		<u>Adhäsion</u>	<u>in Wasser</u> <u>(18h, 25°C)</u>	
1.	Polykarbonat	Fehlschlag (80 %)	Fehlschlag (80 %)	
2.	Polykarbonat (gereinigt)	Fehlschlag (70 %)	Fehlschlag (90 %)	
3.	Polykarbonat (gereinigt, dann Luft- plasma)	Fehlschlag (90 %)	Fehlschlag (100 %)	

B. Aluminiumadhäsion

<u>Probe</u>	<u>Substrat</u>	<u>Anfängliche</u>	<u>Nach dem Versenken</u>	35 40 45 50 55
		<u>Adhäsion</u>	<u>in Wasser</u> <u>(18h, 25°C)</u>	
1.	Polykarbonat	Erfolg	Fehlschlag (100 %)	
2.	Polykarbonat	Erfolg	Fehlschlag (100 %)	
3.	Polykarbonat (gereinigt, dann Luft- plasma)	Erfolg	Erfolg	

Dieser Versuch zeigt, daß dann, wenn Silber Aluminium in einem Standard-Vakuumverdampfungsprozeß ersetzt, die Adhäsion anfänglich nicht adäquat ist und noch weniger adäquat nach dem Versenken in Wasser. Es ist ferner festzustellen, daß die Adhäsion von Aluminium durch die Verwendung von Luftplasma vor dem Vakuumverdampfungsprozeß gefördert wird.

60

Beispiel II

Es wurde die Verwendung einer metallischen Zwischenschicht zur Verstärkung der Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat geprüft. Als metallische Zwischenschicht wurde Chrom gewählt, um die Adhäsion zwischen Polykarbonat und Silber zu verstärken. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

65

Bei einem Polykarbonat-Chrom-Silber-Aufbau wurde eine Chromschicht mit einer Dicke von zwischen 100 bis etwa 200 Angström in einem Vakuumverdampfungsprozeß auf einem Polykarbonatsubstrat abgelagert.

DE 43 22 512 A1

Sodann wurde eine Silberschicht von etwa 500 Angström Dicke in einem zweiten Vakuumverdampfungsprozeß aufgebracht. Die zwei Ablagerungsprozesse wurden bei verschiedenen Drücken durchgeführt, mit und ohne Exposition gegenüber einem kurzzeitigen Luftplasma vor dem Ablagerungsprozeß von Chrom, um sowohl die effektivsten Drücke für die Ablagerungsprozesse zu bestimmen, als auch, ob irgendein Vorteil bei der Anwendung eines Plasmas an der Oberfläche des polymeren Substrats vorhanden ist.

Die Adhäsion der Silberschicht wurde zunächst nach dem Vakuumverdampfungsprozeß getestet. Ein "Erfolg" bedeutet, daß dann, wenn ein Klebeband (Permanent Mending Tape, 3M Corporation, St. Paul, MN) auf das metallische Substrat aufgebracht wird, das mit einer Rasierklinge in ein quadratisches Gitter mit 1 cm Maschenweite geritzt worden ist, und das dann abgezogen wird, weniger als 1% des Silbers mittels des Klebebandes von der Chromschicht abgezogen wird. Der in Fehlschlag-Proben angegebene Prozentsatz bedeutet denjenigen Teil des Silbers, der sich abziehen läßt.

Tabelle 2

	<u>Probe</u>	<u>Plasma</u>	<u>Druck</u>	<u>Chromdicke</u>	<u>Silberadhäsion</u>
15	1	Nein	1×10^{-4} mbar	150 Angs.	Fehlschlag (100%)
20	2	Nein	4×10^{-5}	100	Fehlschlag (20 - 100%)
25	3	Nein	2×10^{-5}	100	Fehlschlag (20 - 100%)
30	4	Nein	1.5×10^{-6}	100	Fehlschlag (10%)
35	5	Nein	5×10^{-6}	160	Erfolg
40	6	Nein	5×10^{-7}	120	Erfolg
45	7	Ja	1×10^{-4}	150	Fehlschlag (100%)
50	8	Ja	4×10^{-5}	150	Fehlschlag (100%)
55	9	Ja	2×10^{-5}	100	Fehlschlag (20 - 100%)
60	10	Ja	2×10^{-6}	100	Fehlschlag (2 - 5%)
65	11	Ja	5×10^{-7}	120	Erfolg

Dieser Versuch zeigt, daß Chrom als eine wirksame, die Adhäsion fördernde Zwischenschicht verwendet werden kann. Chrom ist jedoch nur dann effektiv, wenn es bei verhältnismäßig niedrigen Drücken von zwischen 5×10^{-6} bis 5×10^{-7} mbar abgelagert wird (Proben 5, 6, und 11). Chrom oxidierte schneller bei den verhältnismäßig hohen Drücken der Proben 1 bis 4 und 7 bis 10, was die Adhäsion von Silber hemmt. Die Aufbringung von Plasma auf die Oberfläche des polymeren Substrats vor der Ablagerung der Chromschicht schien die Silberad-

DE 43 22 512 A1

häsion nicht signifikant zu beeinflussen.

Beispiel III

Es wurde die Verwendung einer Chromzwischenschicht zur Verstärkung der Adhäsion zwischen Silber und einem Polykarbonatsubstrat bei verhältnismäßig hohen Drücken von etwa 1×10^{-4} mbar geprüft. 5

Ein Polykarbonatblatt wurde in Wasser und Seife gewaschen und anschließend in entionisiertem Wasser gespült. Das Blatt wurde sodann in eine Reaktionskammer verbracht, die auf einen Druck von etwa 1×10^{-5} mbar heruntergepumpt wurde. Sodann wurde Luft in die Kammer gelassen, um einen dynamischen Druck von 1×10^{-4} mbar einzustellen. Sodann wurde Chrom von einem mit Chrom beschichteten Wolframstab durch Vakuumverdampfung mit etwa 3 Angström pro Sekunde bis zu einer Dicke von etwa 150 Angström abgelagert. Sodann wurde die Ablagerung von Silber durch Vakuumverdampfung begonnen, und zwar aus einem mit Silber gefüllten Molybdännäpfchen mit etwa 34 Angström pro Sekunde. Nach etwa 5 Sekunden gemeinsamer Ablagerung wurde die Chromverdampfung beendet, während das Silber fortfuhr, sich abzulagern, und zwar bis eine Gesamtdicke von 850 Angström erreicht war (näherungsweise 150 Angström reinen Chroms, 185 Angström gemischten Silbers und Chroms, und ungefähr 515 Angström reinen Silbers). 10 15

Während dieser Ablagerung fiel der Druck leicht infolge der Getteraktion des frisch abgelagerten Chroms, wobei der Druck während des ganzen Prozesses bei näherungsweise zwischen 5 bis 8×10^{-5} mbar verblieb. 20

Die Probe wurde dann aus der Kammer entnommen und mit einer Rasierklinge zu einem quadratischen Gitter mit 1 cm Maschenbreite geritzt. Von Hand wurde Klebeband aufgebracht und abgepeilt. Von dem Kunststoffsubstrat wurde nichts von der Metallschicht abgegeben. Ein zweites, in gleicher Weise beschichtetes Blatt wurde Wasser bei 90° F 96 Stunden lang ausgesetzt, getrocknet und in der gleichen Weise hinsichtlich der Adhäsion geprüft. Bei diesen Tests gab das Kunststoffsubstrat 30% der Silberschicht ab. 25

Beispiel IV

Das Beispiel III wurde identisch wiederholt mit der Ausnahme, daß das Polykarbonatblatt einem Luftplasma für 60 Sekunden beim Highsetting 0.4 mbar beim Heines Harrick Model PDC-23G Plasmareinigers ausgesetzt wurde, bevor es in die Reaktionskammer verbracht wurde. Beim Herausnehmen aus der Kammer wurde die Probe geritzt und wie beim Beispiel III mit einem Klebeband getestet. Das Plastiksubstrat gab nichts von der Metallschicht ab. Ein in gleicher Weise beschichtetes zweites Blatt wurde Wasser bei 90° F für 96 Stunden ausgesetzt, getrocknet und in gleicher Weise bezüglich seiner Adhäsion getestet. Bei diesem Test löste sich nichts von der Metallschicht von dem Kunststoffsubstrat. Dieses Beispiel zeigt die Nützlichkeit einer Luft-Plasma-Behandlung des Substrats vor der Ablagerung von Chrom und Silber. 30 35

Beispiel V

Ein Polykarbonatblatt wurde in Wasser und Seife gewaschen und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Das Blatt wurde in eine Reaktionskammer gesetzt, die auf 1×10^{-5} mbar heruntergepumpt wurde. Dann wurde Luft in die Kammer eingelassen, um einen dynamischen Druck von 1×10^{-4} mbar einzustellen. Sodann wurde Chrom durch Vakuumverdampfung von einem mit Chrom beschichteten Wolframstab bei etwa 3 Angström pro Sekunde bis zu einer Dicke von etwa 150 Angström abgelagert. Die Chrombeschichtung wurde beendet und Sekunden später mit der Ablagerung von Silber aus einem mit Silber gefüllten Molybdännäpfchen mit etwa 34 Angström pro Sekunde bei einer Gesamtdicke von 905 Angström (näherungsweise 150 Angström reinen Chroms und 755 Angström reinen Silbers) begonnen. Während dieser Ablagerung fiel der Druck leicht ab infolge der Getterwirkung des frisch abgelagerten Chroms, wobei der Druck bei näherungsweise zwischen $7 - 10 \times 10^{-5}$ mbar während des ganzen Verfahrens verblieb. 40 45

Die Probe wurde dann aus der Kammer entfernt und mit einer Rasierklinge in ein 1-cm-Quadrat-Gitter geritzt. Sodann wurde von Hand Klebeband aufgebracht und dann abgezogen. Die gesamte Silberschicht löste sich von dem mit Chrom beschichteten Kunststoffsubstrat. Dies Beispiel zeigt, daß das Verfahren der gemeinsamen Ablagerung (Kodeposition) von besonderer Bedeutung ist, wenn es darum geht, die Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat zu fördern. 50

Beispiel VI

Beispiel V wurde in identischer Weise wiederholt, mit Ausnahme dessen, daß das Polykarbonatblatt für 60 Sekunden bei 0.4 mbar einem Luftplasma beim Highsetting eines Plasmareinigers vor dem Verbringen in eine Reaktionskammer ausgesetzt wurde. Nach der Entfernung aus der Kammer wurde die Probe geritzt und mit Kunststoffband wie in Beispiel V geprüft. Das gesamte Silber löste sich von dem mit Chrom beschichteten Substrat. Dieses Beispiel zeigt zusätzlich, daß der Prozeß der gemeinsamen Ablagerung erforderlich ist, um die Adhäsion zwischen Silber und einem polymeren Substrat vorzubringen. 55 60

Patentansprüche

1. Verfahren, gekennzeichnet durch die Ablagerung einer Erstmetallschicht auf einem polymeren Substrat, gemeinsame Ablagerung einer Schicht aus einem zweiten Metall und dem ersten Metall auf dem mit dem ersten Metall beschichteten Substrat, und die Ablagerung des zweiten Metalls auf dem mit einer Schicht aus dem ersten und dem zweiten Metall beschichteten Substrat. 65

DE 43 22 512 A1

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 99% der zweiten Metallschicht an dem Substrat haften bleiben, sobald die zweite Metallschicht einem Klebeband-Abzieh-Test unterworfen wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Substrat ausgewählt ist aus der aus Polykarbonat und Nylon bestehenden Gruppe.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Substrat Polykarbonat ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Substrat Nylon ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Metall Chrom ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Metall Aluminium ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Metall Silber ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Substrat einer Glühentladung mit einer Energie ausgesetzt wird, die ausreicht, um ein Plasma an der Substratoberfläche hervorzurufen, und zwar vor der Ablagerung des Erstmetalls.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten und zweiten Metalle durch Vakuumverdampfung bei einem Druck von etwa 1×10^{-4} mbar abgelagert werden.
11. Verfahren, gekennzeichnet durch die Ablagerung einer Chromschicht auf einem Polykarbonatsubstrat, durch gemeinsame Ablagerung einer Silber- und Chromschicht auf das mit Chrom beschichtete Substrat, und die Ablagerung von Silber auf das mit Chrom und Silber beschichtete Substrat.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 99% der Silberschicht an dem Substrat haften bleiben, wenn die Silberschicht einem Klebeband-Abzieh-Test unterworfen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykarbonatsubstrat einer Glühentladung mit einer Energie unterworfen wird, die ausreicht, um ein Plasma an der Substratoberfläche hervorzu- rufen, und zwar vor der Ablagerung des Chroms.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom und Silber durch Vakuumverdampfung bei einem Druck von etwa 1×10^{-4} mbar abgelagert werden.
15. Gegenstand aus einem polymeren Substrat, einer Silberschicht auf dem polymeren Substrat und einer metallischen Zwischenschicht zwischen der Silberschicht und dem polymeren Substrat, wobei die metallische Zwischenschicht aus einer an dem Substrat haftenden Chromschicht und einer aus Chrom und Silber gemeinsam abgelagerten Schicht zwischen dieser Chromschicht und der Silberschicht besteht, und wobei das Substrat aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polykarbonat und Nylon besteht.
- 30 16. Mit Silber beschichtetes polymeres Substrat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die durch gemeinsame Ablagerung von Chrom und Silber entstandene Schicht zwischen etwa 2% bis etwa 33% Chrom enthält.

35

40

45

50

55

60

65